

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-296389
(P2000-296389A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)	
B 0 9 C	1/02	B 0 9 B 3/00	3 0 4 K	4 D 0 0 4
	1/08	C 0 2 F 1/28	B	4 D 0 2 4
B 0 9 B	3/00		J	4 D 0 6 9
C 0 2 F	1/28	B 0 9 B 3/00	3 0 4 Z	4 D 0 6 1
	1/461	C 0 2 F 1/46	1 0 1 B	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平11-355848

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-31910

(32) 優先日 平成11年2月9日 (1999. 2. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 596094452

吉崎 司郎

徳島県小松島市小松島町字外開15番地の1

(72) 発明者 吉崎 司郎

徳島県小松島市小松島町字外開15番地の1

(74) 代理人 100084630

弁理士 澤 喜代治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属類除去方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の重金属類含有物に特定の処理液を接触させることにより、この重金属類含有物に含まれる有害な重金属類を当該処理液中に効果的に、且つ経済的に溶出、除去し、そのまま廃棄処分可能にしたり、発酵させて有機質に富む堆肥等として利用するなど、新たな資源として再利用する。

【解決手段】 特定の重金属類含有物に特定の処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出、或いは電気分解させる工程を包含する重金属類を除去する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であって、

前記重金属類含有物が、土壌、底泥、家畜糞尿、魚介類又は動植物から選択される少なくとも1種であり、前記処理液が、リン酸水溶液、或いはリン酸以外の他の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする重金属類除去方法。

【請求項2】 重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であって、

前記重金属類含有物が、魚介類又は動植物から選択される少なくとも1種であり、前記処理液が、有機酸、塩酸、硝酸、ホウ酸又は硫酸（3重量%以下）の水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする重金属類除去方法。

【請求項3】 重金属類含有物中の重金属類を溶出した処理液と吸着剤とを接触させることにより、当該処理液中の重金属類を吸着剤に吸着させて除去する工程をさらに包含する請求項1又は2に記載の重金属類除去方法。

【請求項4】 重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させ、電気分解を行うことにより、この処理液中の重金属類を陰極上に析出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であって、

前記重金属類含有物が、有機性汚泥類、土壌、底泥、家畜糞尿、魚介類又は動植物から選択される少なくとも1種であり、

前記処理液が、リン酸水溶液、或いはリン酸以外の他の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする重金属類除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重金属類含有物から効果的に重金属類を除去する方法に関し、更に詳しくは、重金属類含有物を有効利用したり、廃棄処分する際に問題となる有害な重金属類を効果的に、しかも簡単且つ経済的に除去する重金属類除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】私達の生活環境に存在する物体・物質は、有害な重金属類で汚染されて重金属類含有物となっている場合が多い。例えば、下水汚泥、屎尿汚泥又は食品工場汚泥等の有機性汚泥類、土壌、家畜糞尿、底泥、魚介類、動物、植物などは、資源として利用することが可能であるが、その際にこれらの重金属類含有物から重

金属類を除去することは容易なことではない。

【0003】又、このように、私達の生活環境に存在する河川、土壌、プランクトンなどが有害な重金属類を含んでいるため、そこに生息する魚介類、動物、植物などが基準値以上の重金属類で汚染されている場合が多いことが知られている。例えば、ホタテ貝のウロ（軟体部）やカキなどは高濃度の重金属類、特にカドミウムを多く含んでおり、また、ヒトの腎臓や肝臓にも高濃度のカドミウムが含まれており、更に、米などの穀物にもカドミウムなどの重金属類が含まれており、人の健康を害する原因となり得ることが知られている。

【0004】ところで、近年、地球環境の保全や資源の有効利用・循環利用の観点から、未利用資源を活用することが必要な情勢となっており、前記の重金属類含有物から有害な重金属類を除去して無害化する方法を開発することは、緊急かつ重要な課題となっている。

【0005】又、資源の有効利用・循環利用の観点から離れて、単に前記のごとき重金属類含有物を廃棄処分する場合においても、廃棄処理場等において高濃度の有害重金属類が蓄積し、これが環境に対し再び悪影響を与えるといった問題がある。

【0006】このような問題や課題を解決するために、重金属類含有物から効果的に重金属類を除去する方法の開発が強く望まれており、現在まで、下水汚泥、屎尿汚泥及び食品工場汚泥等の有機性汚泥、土壌や底泥更に家畜糞尿などに含まれる重金属類の除去方法を中心として、種々検討されている。

【0007】例えば、硫酸を用いて下水汚泥から亜鉛、銅、カドミウムなどを除去する方法（*Environ. Sci. Technol.*, 9 (9), 849-855 (1975)）、硫酸あるいは塩酸を用いて下水汚泥からカドミウム、クロム、銅、鉄、鉛、亜鉛、ニッケルを除去する方法（*Water Res.*, 10, 1077-1081 (1976)）等が報告されている。又、最近では、ホタテ貝ウロからのカドミウムを除去する方法として、2vol%硫酸（3.6重量%程度の硫酸）で処理する方法、更に、電気分解と硫酸とを併用することによりホタテ貝ウロからカドミウムを除去する方法も提案されている。

【0008】加えて、本発明者は、リン酸水溶液類を用いて、下水汚泥、屎尿汚泥、食品工場汚泥などの有機性汚泥類に含まれる重金属類を除去する方法を開発、提案している（特許第2975571号公報）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、従来から多くの重金属類除去方法が検討されているが、重金属類含有物は多彩な物質・物体があるため、実用化可能な方法を得るためにさらに多くの方法を開発していくことが必要である。

【0010】ところで、環境中に存在する重金属類は、

一般に、動植物や魚介類などを構成する生体高分子に吸着されたり、あるいは、無機性の塩類や硫化物等として存在しているため、従来、これらの重金属類を溶解して回収することは容易なことではなかった。

【0011】特に、重金属類含有物が魚介類や動植物等である場合においては、重金属類の溶出を妨げる魚油、動物油、植物油等の油状成分が含まれているため、これらがリン酸水溶液等で重金属含有物から重金属類を溶解して回収する妨げとなつて重金属類の溶出が一層困難となるのである。

【0012】そこで、最近では、例えばホタテ貝ウロからのカドミウムを除去する方法として、3.6重量%程度の硫酸で処理する方法が提案されている。

【0013】この方法により、かなりの量のカドミウムをホタテ貝ウロから除去することに成功しているが、処理装置が大型化し、処理時間が長くなるなどの課題がある。又、この方法では、酸性が強く、処理後に硫酸を洗い流すための水が大量に必要であり、しかも重金属類を多量に含む廃水の後処理にかかる負担が大きくなるなどの問題もある。

【0014】前記の如く、本発明者は、従来、下水汚泥、し尿汚泥、食品工場汚泥など有機性汚泥類に含まれる重金属類を除去する方法として、リン酸溶液類が極めて優れた効果を発揮することを開発、提案している（特許第2975571号公報）。

【0015】そこで、本発明者は、このようなリン酸溶液類を用いた重金属類の除去方法について、さらに検討を重ねた結果、この方法が有機性汚泥類のみならず、幅広い重金属類含有物から有害な重金属類を除去することができるとの知見を得た。

【0016】特に、この重金属類の除去方法を用いることにより、従来、重金属類の除去が困難とされてきた魚介類や動植物などから効果的に重金属類を除去することができるとの知見を得た。

【0017】又、魚介類や動植物等については、予め、重金属類の溶出を妨げる魚油、動物油、植物油等の油状成分を除去することによってリン酸水溶液類以外の特定の酸類、例えば3重量%以下の硫酸水溶液を用いても効果的に重金属類を除去することができるとの知見を得た。

【0018】本発明は、これらの知見に基づき完成されたものであって、重金属類含有物を処理する処理液として、特定の酸水溶液を用いることにより、重金属類含有物から重金属類を除去する方法を提供することを目的とし、特に、従来では除去が困難であると判断されていた魚介類や動植物から重金属類を効果的に、しかも簡単且つ経済的に除去する重金属類除去方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明に係る重金属類除

去方法（以下、本発明第1方法という。）においては、前記目的を達成するために、重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であつて、前記重金属類含有物が、土壌、底泥、家畜糞尿、魚介類、動物又は植物から選択される少なくとも1種であり、前記処理液が、リン酸水溶液、或いはリン酸以外の他の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0020】そして、本発明第1方法の対象となる重金属類含有物としては、有機汚泥類を除く、既知の重金属類含有物を挙げるのであつて、土壌、底泥、家畜糞尿、魚介類、動物又は植物から選択される少なくとも1種が挙げられる。

【0021】従つて、本発明第1方法の対象となる重金属類含有物としては、複数種の重金属類含有物の混合物も含まれる。

【0022】本発明第1方法によって処理される重金属類含有物は、通常の形態のまま処理しても良いが、好ましくは、重金属類を除去しやすくするために細かく切断したり、あるいは粉末化した状態で用いることが好ましい。

【0023】特に、重金属類含有物が魚介類や動植物などの場合には、重金属類含有物中に、重金属類の溶出を妨げる魚油、動物油、植物油等の油状成分が含まれており、これらの油状成分を処理前に除去しておくことが有効である。

【0024】そして、本発明第1方法においては、これらの重金属類含有物から重金属類が除去されるが、この重金属類としては、特に人体に悪影響を与えたり、環境汚染の原因となるものが主として挙げられる。

【0025】具体的には、例えば、アルミニウム、カドミウム、クロム、銅、鉄、水銀、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、亜鉛等の金属を挙げることができるのであり、その他には、砒素、セレンなども同様に除去することができる。又、本発明第1方法においては前記の重金属類のみならず、これらの化合物をも含めて重金属類という。

【0026】本発明第1方法において、前記重金属類の除去方法に用いられる処理液としては、まず、(1)リン酸水溶液、或いは(2)リン酸以外の他の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液が挙げられる。

【0027】ここで、リン酸とは、オルトリン酸、メタリン酸或いはポリリン酸等の縮合リン酸や、亜リン酸、次亜リン酸、五酸化二リンなどを包含している。

【0028】又、本発明第1方法におけるリン酸水溶液の濃度は、特に制限がなく、重金属類含有物や除去すべき金属の種類によって適宜選択されるものであるが、一般的には85重量%以下が好ましく、更に0.01~8

5重量%の範囲の濃度が好ましい。

【0029】リン酸水溶液の濃度が、85重量%以上の場合は、重金属類の除去効果に限界生じる上、酸性が強くなり、後処理が困難であり、しかもコスト的な無駄が多くなり、一方、リン酸水溶液の濃度が0.01重量%以下の場合には、水銀、クロム及び鉛等の重金属類の除去率が低くなるので好ましくない。

【0030】具体的には、例えば、土壌等に含有される金属を除去する場合には、10重量%以上のリン酸濃度が好ましく、又、魚介類等に含有される金属を除去する場合には、20重量%以下のリン酸濃度が好ましい。

【0031】又、本発明第1方法において、前記処理液に含有される酸化剤としては、過酸化水素、次亜塩素酸、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウム等が挙げられる。この場合において、エアレーションにより空気を吹き込んだり、あるいはオゾンを導入することにより、酸化効果を向上させ、重金属類の溶出効果を向上させることが可能になるのである。

【0032】又、前記酸化剤は、処理液に対して0.001~20重量%、好ましくは0.01~5重量%の割合で処理液中に配合させるのが好ましく、酸化剤の配合割合が、0.001重量%未満ではその効果が乏しく、配合させる意味が無く、一方、20重量%を超えると効果に限界が生じるうえ、後処理が困難になり、しかもコスト的な無駄が多くなるので好ましくない。

【0033】更に、処理液を、攪拌、エアレーション処理、超音波処理、ホモジナイザー処理などを行うことにより、反応促進効果や酸化効果を向上させることもできる。

【0034】処理液に含まれるリン酸以外の酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸等の無機酸や蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、ピルビン酸、コハク酸、酒石酸、フタル酸等の有機酸が挙げられるのであり、これらはリン酸水溶液に対して任意の割合で含有させることができる。

【0035】本発明に係る重金属類除去方法（以下、本発明第2方法という。）においては、前記目的を達成するために、重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であって、前記重金属類含有物が、魚介類、動物及び植物から選択される少なくとも1種であり、前記処理液が、有機酸、塩酸、硝酸、ホウ酸又は硫酸（3重量%以下）の水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0036】即ち、本発明第2方法は、重金属類含有物が、魚介類、動物及び植物を対象とするものであり、この場合には、処理液として、（3）有機酸、塩酸、硝酸、ホウ酸又は硫酸（3重量%以下）の水溶液から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。

【0037】ここで、有機酸水溶液としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、ピルビン酸、コハク酸、酒石酸、フタル酸等の水溶液が挙げられる。

【0038】本発明第2方法において、前記の酸水溶液の濃度としては、硫酸水溶液（3重量%以下）以外は、特に制限がなく任意の濃度のものを使用可能であり、重金属類含有物や除去すべき金属の種類によって適宜選択、使用されるものであるが、一般的には10重量%以下が好ましく、更に0.01~10重量%の範囲の濃度が好ましく、これらの酸水溶液の濃度が、0.01重量%未満になると、水銀、クロム及び鉛等の重金属類の除去率が低くなるので好ましくなく、一方、10重量%を超えると、取扱に相当の注意が必要になるうえ、無駄が多いばかりでなく、酸性度が高くなり過ぎて、処理後の廃水の取り扱い性や後処理が困難になるといった問題があるので好ましくない。

【0039】ところで、硫酸を用いる場合には、硫酸の濃度が3重量%を超えると、過剰の硫酸が存在し、処理液を直接吸着剤と接触させても重金属類の吸着が不十分となったり、処理後の重金属類含有物から硫酸を除去する作業や処理液の後処理に不都合が生じるので好ましくない。

【0040】本発明第2方法において、その他の条件としては、本発明第1方法の場合と同様である。

【0041】前述の如く、本発明第1・2方法においては、処理液として、（1）のリン酸水溶液、（2）のリン酸以外の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液、或いは（3）有機酸、塩酸、硝酸、ホウ酸又は硫酸（3重量%以下）の水溶液から選ばれた少なくとも1種を用いることができるが、中でも前記の（1）及び（2）の処理液が好ましい。

【0042】この理由としては、リン酸類は他の酸類と比較して生物学的な親和性に富み、バイオソープション（生物学的吸着）によって生物に蓄積された重金属類を効果的に溶出されることができからである。

【0043】又、リン酸水溶液類は、一般に弱酸で、危険性が少なく、又、後述する吸着剤を用いて、処理液中に溶出した重金属類を取り除く場合に、pH調整等の手段を講じる必要がないため、取り扱い性が極めて簡便となるからである。

【0044】本発明第1・2方法においては、処理液と重金属類含有物とを接触させることにより、この重金属類含有物中の重金属類が当該処理液中に溶出されるが、この処理液の使用量、処理温度及び処理時間としては、特に制限はなく、重金属類含有物の種類、含まれる重金属類の量や種類により、適宜選択して用いられる。

【0045】一般的には、重金属類含有物（乾燥状態）の質量1に対して、1~10倍量程度の処理液を用いるのが好ましく、特に、1~5倍量が好ましい。

【0046】又、本発明第1・2方法において、処理中の温度は、室温から抽出液の沸点までの温度範囲のいずれをも選択することができるが、一般的には、室温～95℃程度が好ましい。

【0047】更に、処理時間としては、10分～1日程度で、容易に重金属類を除去することができる。

【0048】本発明第1・2方法においては、前記目的を達成するために、前述のように、重金属類含有物中の重金属類を溶出した処理液と吸着剤とを接触させることにより、当該処理液中の重金属類を吸着剤に吸着させて除去する工程をさらに包含、併用することが好ましい。

【0049】このように構成すると、処理液から重金属類を吸着剤に容易に吸着させて除去できるので、重金属類を含む処理液から重金属類を除去して、当該処理液を循環使用（再利用）することが可能となる上、重金属類の濃度が著しく低下した重金属類含有物を得ることが可能となって処理後の当該重金属類含有物を洗浄などの後処理を行うことなくそのまま再利用することが可能となるからである。

【0050】本発明に係る重金属類除去方法（以下、本発明第3方法という。）においては、前記目的を達成するために、重金属類含有物に処理液を接触させて当該重金属類含有物に含まれる重金属類を前記処理液中に溶出させ、電気分解を行うことにより、この処理液中の重金属類を陰極上に析出させる工程を包含する重金属類を除去する方法であって、前記重金属類含有物が、下水汚泥、屎尿汚泥、食品工場汚泥、土壌、家畜糞尿、底泥、魚介類、動物又は植物などから選択される少なくとも1種であり、前記処理液が、リン酸水溶液、或いはリン酸以外の他の酸類及び／又は酸化剤を含有するリン酸水溶液から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0051】本発明第3方法は、言わば電気分解（電解）法であり、この方法としては公知の電気分解法を用いることができる。具体的には、陽極としてカーボン電極、陰極として白金電極、ステンレス鋼板電極などを用い、電気分解槽として単槽式あるいは多槽式のプラスチック製容器、ガラス製容器などを用いる。

【0052】又、この電気分解の条件としては、電圧1～10ボルトの範囲、電流100mA～5Aの範囲で、10時間～5日間電気分解を行えば良いのである。

【0053】更に、本発明第3方法においては、重金属類含有物と処理液とを超音波、ホモジナイザーなどで処理し、金属の溶解・移動を容易にすることが望ましく、重金属類含有物から除去された重金属類は、陰極上に水酸化物あるいは金属状物質として析出・除去され、重金属類の除去率が良好となる。電気分解法では過酸化水素が発生し、銅の除去も容易となる。

【0054】加えて、本発明第3方法においては、電気分解を行った後の処理液は、重金属類含有物を分離したのち循環、再使用することも可能である。

【0055】本発明第3方法においては、前記電気分解を行った後、所望により、この処理液と吸着剤とを接触させて当該処理液中に残存している重金属類を吸着剤に吸着させて、当該重金属類を除去しても良いのである。

【0056】本発明第1～3方法において、重金属類の吸着剤としては、重金属類を吸着させ得る公知の吸着剤のいずれも使用することができるが、具体的には、例えば強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、陽イオン交換膜等が挙げられる。

【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に記載がなければ％は全て重量％である。

【0058】実施例1

水田の土壌を採取し、この土壌中に含まれる重金属類の含有量を王水煮沸法を用いて測定したところ、次の通りであった。

[単位：ppm（乾燥重量）：As, 125；Cd, 4.51；Cr, 24.7；Cu, 64.3；Fe, 9600；Hg, 35.8；Ni, 7.18；Pb, 90.4；Zn, 332]

【0059】この土壌10.0gに、2％過酸化水素を含有する各種濃度（20％、8％）のリン酸水溶液30mlを加え、室温で1時間攪拌したのち、土壌をろ過し、リン酸水溶液に含まれる重金属類の濃度をICP（Inductively Coupled Plasma Spectrometry）法で測定し、その除去率を算出した。その結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

水田土壌からの重金属類の除去率(%)										
リン酸濃度	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn	
20%	29	49	72	39	35	43	49	78	48	
8%	26	44	46	28	28	30	45	60	44	

【0061】又、前記土壌を用い、過酸化水素を含まない20％リン酸水溶液を用いて同様の条件下で処理を行った場合の銅の除去率は7％であった。更に、前記土壌を用い、2％過酸化水素含有20％リン酸水溶液を用い

て、90℃で処理を行った場合の銅の除去率は55％であった。

【0062】実施例2

畑の土壌を採取し、この土壌中に含まれる重金属類の含

有量を王水煮沸法を用いて測定したところ、次の通りであった。

〔単位：ppm（乾燥重量）〕：As, 168；Cd, 5.36；Cr, 27.6；Cu, 115；Fe, 11600；Hg, 44.4；Ni, 6.42；Pb, 120；Zn, 378〕

【0063】この土壌10.0gに、2%過酸化水素を

含有する各種濃度（40%、20%）のリン酸水溶液30mlを加え、室温で1時間攪拌したのち、土壌をろ過し、リン酸水溶液に含まれる重金属類の濃度をICP法で測定し、その除去率を算出した。その結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

畑土壌からの重金属類の除去率(%)									
リン酸濃度	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Zn
40%	—	—	123	92	—	—	—	98	—
20%	28	58	81	53	41	49	57	88	81
8%	25	55	57	37	33	34	56	68	82

Crの除去率123%は、王水煮沸法による当該Crの実測値（標準値）に対して1.23倍の測定値が得られたことを示す。

【0065】又、2%過酸化水素含有20%リン酸水溶液を用いて、60℃で処理を行った場合の銅の除去率は58%であった。更に、8%リン酸水溶液を用いて、常温でエアレーションしながら超音波処理を行った場合の銅の除去率は32%であった。

【0066】実施例3

市販の発酵牛ふん（乾燥品）10.0gに2%過酸化水素を含む20%リン酸水溶液30mlを加え、室温で3時間攪拌した後、牛ふんをろ取し、リン酸水溶液中の重金属類の含有量をICP法を用いて測定した。

【0067】この場合、リン酸水溶液中の重金属類の含有量は次の通りであった。

〔（単位：ppm）〕：As, 22.9；Cd, 1.0；Cr, 7.6；Cu, 0.67；Fe, 365；Ni, 1.41；Pb, 12.6；Zn, 65.2〕

【0068】実施例4

徳島市勝浦川河口部の底泥（乾燥品）10.0gに2%過酸化水素を含有する40%リン酸水溶液100mlを加え、50℃で3時間攪拌した。次いで、底泥をろ過し、リン酸水溶液中の重金属類の含有量をICP法で測定した。その実測値は次の通りであった。

〔（単位：ppm）〕：Cr, 1.83；Cu, 3.85；Zn, 17.9〕

【0069】参考例

ホタテ貝ウロに含まれるカドミウムの含有量は、王水煮沸法を用いて試料を分解し、ICP法を用いて測定した。即ち、ホタテ貝ウロ（中腸腺、水洗して油分を除去したもの、固形物含有量34%）10gを200mlのビーカーに取り、王水60mlを加えて煮沸分解し、分解液中に含まれる重金属類の含有量をICP法を用いて測定した。ホタテ貝ウロ中に含まれる重金属類の平均含有量は次の通りであった。

〔（単位：ppm乾燥重量）〕：Cd, 98.4ppm；Zn, 121.1ppm；Cu, 36.9ppm〕

【0070】実施例5

ホタテ貝ウロ（中腸腺）20gに各種濃度（W/W%）のリン酸水溶液100mlを加え、24時間浸漬した。次いで、24時間後のリン酸水溶液中のカドミウム濃度をICP法を用いて測定し、ウロからのカドミウム除去量〔単位：mg/kg（ppm）・ウロ乾燥重量〕を測定した。〔リン酸水溶液中の溶出（除去）量〕：5%リン酸、83.0ppm；10%リン酸、105ppm；20%リン酸、82.1ppm；40%リン酸、49.5ppm。

【0071】実施例6

ホタテ貝ウロ（中腸腺、水洗して油分を除去したもの）20gに各種濃度（W/W%）の酸水溶液100mlを加え、24時間浸漬した。次いで、24時間後の酸水溶液中の重金属類の濃度をICP法を用いて測定し、ウロからの重金属類の溶出（除去）量〔mg/kg（ppm）・ウロ乾燥重量〕を測定した。

〔酸水溶液中の溶出（除去）量〕：5%リン酸、Cd（107ppm）、Zn（137ppm）；10%リン酸、Cd（100ppm）、Zn（127ppm）；20%リン酸、Cd（64.4ppm）、Zn（100ppm）；40%リン酸、Cd（48.0ppm）、Zn（65.5ppm）；2%硫酸、Cd（93.6ppm）、Zn（130ppm）。

【0072】実施例7

ホタテ貝ウロ（中腸腺、0.3～0.5mm幅に切断したもの、固形物含有量32%）200gを遠心脱水してウロ137gを得た。このウロ13.7gに各種濃度のリン酸水溶液100mlを加えて24時間浸漬した。次いで、リン酸水溶液をデカンテーションで分離したのちウロを遠心脱水し、ウロに水100mlを加えて3時間放置した。その後、水層をデカンテーションで分離し、ウロを遠心脱水したのち王水煮沸処理を行った。そして、ICP法を用いてリン酸水溶液、水洗液、処理後のウロ中のカドミウム含量、カドミウム除去率を測定した。その測定結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

カドミウム除去量(mg/kg)と乾燥重量と処理後ウロ中のカドミウム含有量

	リン酸溶液	水洗液	処理後ウロ	カドミウム除去率
0.1%リン酸	61.2ppm	25ppm	21ppm	80%
0.3%リン酸	60.3ppm	6.6ppm	1.4ppm	98%
0.5%リン酸	89.6ppm	8.4ppm	0.6ppm	99%
1%リン酸	113ppm	10ppm	0.8ppm	99%
2.5%リン酸	117ppm	8ppm	0.9ppm	99%
5%リン酸	102ppm	8.3ppm	0.9ppm	99%
10%リン酸	80.6ppm	7.3ppm	1.1ppm	99%
20%リン酸	84.9ppm	7.3ppm	0.4ppm	100%

【0074】0.3%リン酸水溶液を用いた場合の銅および亜鉛の含有量は次の通りであった。

銅：[リン酸水溶液(6.0ppm)、水洗液(2.4ppm)、処理後ウロ(26.5ppm、銅の除去率24%)]

亜鉛：[リン酸水溶液(112ppm)、水洗液(10.2ppm)、処理後ウロ(5.4ppm、亜鉛の除去率96%)]

【0075】実施例8

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの)20gを遠心脱水してウロ14.4gを得た。このウロに2.5%リン酸水溶液100mlを加え、100rpmで撹拌した。経時的にリン酸水溶液10mlずつを採取してそのカドミウム濃度をICP法で測定した結果は次の通りであった。

1時間(5.465ppm)、2時間(6.329ppm)、4時間(6.944ppm)、6時間(7.057ppm)、24時間(7.269ppm)。

【0076】反応後のウロを遠心脱水し、水100mlを加えて3時間放置し、水層を分取し、ウロを遠心脱水したのち王水煮沸法で分解した。水層および処理後のウロのカドミウム含有量はそれぞれ10ppmおよび1.5ppm(カドミウムの除去率99%)であった。

【0077】実施例9

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの)20gに10%リン酸水溶液100mlを加え、90℃で30分間加熱したのち放冷した。ウロからの重金属類の溶出(除去)量[mg/kg(ppm)・乾燥重量]は次の通りであった。

[Cd, 91.2ppm; Cu, 30.2ppm]

【0078】実施例10

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの)20gに10%リン酸水溶液100mlを加え、100rpmで4時間撹拌した。処理物を遠心ろ過したのち、ウロを水600mlで水洗し、ウロを遠心脱水した。リン酸水溶液への重金属類の除去量[mg/kg(ppm)・ウロ乾燥重量]および処理後のウロ中の重金属類の含有量と溶出(除去)率%は次の通りであった。

リン酸水溶液：[Cd, 60.3ppm; Cu, 29.2ppm]

処理後のウロ：[Cd, 0.39ppm(除去率99%); Cu, 8.9ppm(除去率70%)]

【0079】実施例11

ホタテ貝ウロ(中腸腺、細断したもの)20gに10%リン酸水溶液100mlを加え、30分間撹拌した。次いで、ウロをろ取したのち少量の水で繰り返し洗浄した(水量120ml)。更に、ウロを遠心脱水したのち王水煮沸処理を行った。リン酸水溶液への重金属類の溶出(除去)量[mg/kg(ppm)・ウロ乾燥重量]は61.0ppmであり、処理後のウロ中のカドミウム含有量は1.95ppm(除去率97%)であった。

【0080】実施例12

ホタテ貝の軟体部(ウロ)100gに10%リン酸水溶液300mlを加え、室温で1時間撹拌したのち、微粒子化したウロをろ取、水洗した。ウロに含まれるカドミウム含有量は、処理前の65mg/kg(ppm)乾燥重量が、処理後には0.85mg/kg(ppm)乾燥重量まで低下した。

【0081】実施例13

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの、固形物含量47%)13.7gに2.5%リン酸水溶液200mlを加えて24時間浸漬した。次いで、リン酸水溶液をデカンテーションで分離したのちウロを遠心脱水した。このリン酸水溶液中への重金属類の溶出(除去)量[mg/kg(ppm)・ウロ乾燥重量]および処理後のウロ中のカドミウム含有量は、各々、75ppmおよび3.4ppm(除去率96%)であった。

【0082】実施例14

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの)20gに10%リン酸水溶液99ml、30%過酸化水素水1mlを加え、100rpmで4時間撹拌した。このリン酸水溶液中への重金属類の溶出(除去)量[mg/kg(ppm)・ウロ乾燥重量]は次の通りであった。

[Cd, 95.5ppm; Cu, 29.7ppm]

【0083】実施例15

ホタテ貝ウロ(中腸腺、0.3~0.5mm幅に切断したもの、固形物含量50%)6.7gに各種の酸水溶液50mlを加えて24時間浸漬した。次いで、この各酸水溶液をデカンテーションで分離したのちウロを遠心脱水し、ウロに水50mlを加えて1時間放置した。

【0084】水層をデカンテーションで分離し、ウロを遠心脱水したのち王水煮沸処理を行った。ICP法を用いて各酸水溶液、水洗液、処理後のウロ中のそれぞれのカドミウム含有量を測定した結果を表4に示す。

【0085】

【表4】

カドミウム含有量(mg/kgウロ乾燥重量)				
	リン酸溶液	水洗液	処理後ウロ	カドミウム除去率
1%酢酸	55ppm	7ppm	13ppm	83%
食用酢	56ppm	6ppm	2.6ppm	98%
0.5%クエン酸	49ppm	7ppm	14ppm	80%
0.1%硫酸	23ppm	4ppm	36ppm	47%
0.1M塩酸	67ppm	12ppm	1ppm	99%

【0086】実施例16

ホタテ貝ウロ（中腸腺、0.3～0.5mm幅に切断したもの、固形物含量50%）10gに各種の酸水溶液50mlを加えて24時間浸漬した。この各酸水溶液をデカンテーションで分離し、ウロを遠心脱水したのち王水煮沸処理を行った。この処理液と分解液中のカドミウム含有量をICP法を用いて測定した結果を表5に示す。

【0087】

【表5】

カドミウム含有量(mg/kgウロ乾燥重量)		
	酸溶液	処理後ウロ
0.1M塩酸	63ppm	6.4ppm
3%水ウ酸	93ppm	8.2ppm
10%酢酸	79ppm	7.2ppm
5%クエン酸	91ppm	8.0ppm
1%シュウ酸	43ppm	42ppm
1%マレイン酸	147ppm	14ppm

【0088】実施例17

ホタテ貝ウロ（中腸腺、0.3～0.5mm幅に切断したもの、固形物含有量44%）50gに1%リン酸水溶液500mlを加えて12時間浸漬した後、ウロを遠心脱水した。次いで、この処理液に粉末活性炭2.5gを加えてろ過し、ろ液を陽イオン交換樹脂（アンバーライトIR-120B）カラムを通過させて、リン酸水溶液を回収した。回収リン酸水溶液中のカドミウム含量は0ppmであった。

【0089】回収リン酸水溶液を再度ウロに加えて12時間浸漬した後、ウロを遠心脱水した。得られたウロのカドミウム含有量は0.38ppm（固形物換算）であった。

【0090】実施例18

ホタテ貝ウロ（中腸腺、0.3～0.5mm幅に切断したもの、固形物含有量44%）13.4gに2%リン酸水溶液100mlを加え、陽イオン交換樹脂（アンバーライトIR-120B）5mlを加えて40時間静置した。次いで、ウロを分取して遠心脱水した。得られたウロのカドミウム含有量は2.3ppm（固形物換算）であった。

【0091】この処理混合物を100rpmで24時間攪拌した後、ウロを遠心脱水した。得られたウロのカドミウム含有量は0.13ppmであった。

【0092】実施例19

紋甲イカの肝臓8.0g（固形物含量44%）に1%リン酸水溶液40mlを加えて混合し、2時間放置したのちリン酸水溶液をろ取した。このリン酸水溶液中の重金

属類の含有量（除去率%）は次の通りであった。

[Cd, 3.90ppm (99%); Zn, 75.5ppm (95%); Cu, 196ppm (58%)]

【0093】実施例20

カキの内臓部分（固形物含量20%）10gに1%リン酸水溶液50mlを加え、24時間浸漬したのち、リン酸水溶液をろ取した。このリン酸水溶液中の重金属類の含有量（除去率%）は次の通りであった。

[Cd, 1.60ppm (99%); Zn, 972ppm (80%); Cu, 78ppm (58%)]

【0094】実施例21

和牛レバー10gに5%リン酸水溶液50mlを加え、24時間浸漬したのち、リン酸水溶液をろ取した。このリン酸水溶液中の重金属類の含有量は次の通りであった。[Cd, 0.0082ppm; Zn, 12.1ppm; Cu, 7.2ppm]

【0095】実施例22

カナダ産ビートモス10.0gに2%過酸化水素を含む20%リン酸水溶液30mlを加え、3時間浸漬した。この重金属類の溶出（除去）量は次の通りであった。

[As, 84.4ppm; Cd, 2.36ppm; Cr, 30.2ppm; Cu, 1.17ppm; Fe, 333ppm; Ni, 5.98ppm; Pb, 45.9ppm; Zn, 9.71ppm]

【0096】実施例23

玄米10gに5%リン酸水溶液50mlを加え、24時間浸漬したのち、リン酸水溶液をろ取した。このリン酸水溶液中の重金属類の含有（除去）量は次の通りであった。

[Cd, 0.0023ppm; Zn, 2.47ppm; Cu, 0.20ppm]

【0097】実施例24

汚泥脱水ケーキ10.0gに8%リン酸水溶液30mlを加えて超音波で混合し、筒型のろ紙に入れ、8%リン酸水溶液を入れたビーカーに入れる。汚泥層にカーボンの陽極を、8%リン酸水溶液層に白金の電極を入れて300mAの電流を3日間流した。

【0098】その結果、汚泥に含まれる銅の含有量は373ppmから44.8ppmに減少した（除去率88%）。又、カドミウムの量は2.29ppmから0.16ppmに減少した（除去率93%）。

【0099】実施例25

ホタテ貝の軟体部（ウロ）100gをビーカーに入れ、

0.1%過酸化水素を含む10%リン酸水溶液300ml、2%硫酸200mlを加えて攪拌し、カーボンの陽極とステンレスの陰極を入れて、電圧3V、電流1Aで1日間電気分解を行った後、ウロをろ取し、水洗した。

【0100】このウロに含まれるカドミウム含有量は、処理前の65mg/kg(ppm)乾燥重量が、処理後には0.65mg/kg(ppm)まで低下した。

【0101】

【発明の効果】本発明に係る重金属類除去方法においては、前記構成を有し、即ち、特定の重金属類含有物に特定の処理液を接触させることにより、この重金属類含有物に含まれる有害な重金属類を当該処理液中に効果的に

溶出、除去することができる効果を有するのである。

【0102】又、本発明の重金属類除去方法によれば、前述のように、従来、除去が困難であった特定の重金属類含有物からの有害な重金属類の除去が効果的に、且つ経済的に行われ得る結果、この方法は工業的に、しかも大規模に行うことができる効果を奏するのである。

【0103】更に、本発明の重金属類除去方法によって重金属類が除去された重金属類含有物は、環境汚染の恐れが無いので、そのまま廃棄処分にしたり、発酵させて有機質に富む堆肥等として利用するなど、新たな資源として再利用することができる効果を奏するのである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C02F 11/00

識別記号

F I

(参考)

Fターム(参考) 4D004 AA02 AA04 AB03 CA04 CA12
CA15 CA34 CA41 CA44 CA47
CC12 CC20 DA03 DA10
4D024 AA09 AA10 AB16 BA17 BB01
BC01 DB01 DB09 DB10 DB20
DB23
4D059 AA01 AA08 AA09 AA11 BC02
BH04 BH08 BK11 BK16 BK21
BK22 DA11 DA31 DA32 DA33
DA39 DA43 DA44 DA45 DA47
DB08 DB11 DB26
4D061 DA08 DA10 DB18 DC20 EA05
EB01 EB04 EB29 EB30 EB39
ED15 ED20 FA06 FA07 FA08
FA09 FA11 FA16 GC12 GC14
GC15